



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 664 302 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 95100419.1

(51) Int. Cl. 6: C08F 2/10, C02F 1/54,  
D21H 17/34

(22) Anmeldetag: 13.01.95

(30) Priorität: 24.01.94 DE 4401951

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
26.07.95 Patentblatt 95/30

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: Röhm GmbH  
Kirschenallee  
D-64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder: Braum, Manfred  
Wallstrasse 22  
D-55122 Mainz (DE)  
Erfinder: Desch, Wolfram  
Kastanienweg 49  
D-64331 Weiterstadt (DE)  
Erfinder: Carl, Joachim, Dr.  
Falltorstrasse 8  
D-64291 Darmstadt (DE)  
Erfinder: Quis, Peter, Dr.  
Pfannmüllerweg 26  
D-64298 Darmstadt (DE)  
Erfinder: Schmitt, Günter, Dr.  
Nach dem Wieschen 3  
D-64291 Darmstadt (DE)

(54) Ein- oder mehrstufiges Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen.

(57) Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen auf wässriger Basis mit hohen Wirkstoffkonzentrationen enthaltend ein Polymerisat A), aufgebaut aus wasserlöslichen Monomeren a1) und gegebenenfalls amphiphilen Monomeren a2), sowie ein polymeres Dispergiermittel D). Eine Verfahrensvariante besteht darin, daß während der Herstellung des Polymerisats A) in Gegenwart des polymeren Dispergiermittels D) Wasser abgezogen wird, was zur Polymerdispersion PD') führt. Eine andere Verfahrensvariante umfaßt die Zugabe des polymeren Dispergiermittels D) in wässriger Lösung zu der Polymerdispersion PD') in einer zweiten Verfahrensstufe, was zur Polymerdispersion PD'') führt.

EP 0 664 302 A2

## Gebiet der Erfindung

- Die Erfindung betrifft ein ein- oder mehrstufiges Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen enthaltend mindestens ein polymeres Dispergiermittel D) und ein Polymerisat A) bestehend aus a1) mindestens einem wasserlöslichen Monomeren und gegebenenfalls a2) mindestens einem amphiphilen Monomeren.

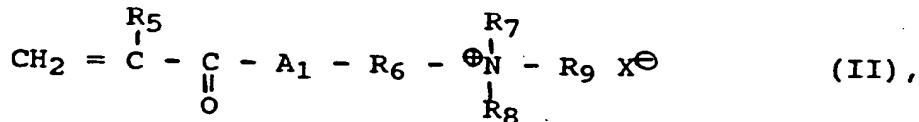
## Stand der Technik

- 10 Wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate werden beispielsweise als Flockungsmittel bei der Abwasserbehandlung, als Entwässerungsmittel nach Abtrennung der wäßrigen Phase, als Retentionsmittel bei der Papierherstellung, als Bodenverbesserungsmittel oder als Dispergiermittel eingesetzt.  
 EP 179 394 beschreibt eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit, bestehend aus Partikeln, aufgebaut aus einem hochmolekularen Polymergel, das Teilchengrößen von über 20 µm aufweist, in wäßriger Lösung als kontinuierlicher Phase, die ein Äquilibrierungsmittel enthält, das den Wassergehalt der Gelpartikel mit dem Wasseranteil in der kontinuierlichen Phase im Gleichgewicht hält und das somit eine Agglomeration der Gelpartikel verhindert. Als bevorzugte Äquilibrierungsmittel werden das Natriumsalz der Polyacrylsäure bzw. Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC) verwendet.  
 In EP 183 466 wird ein Verfahren zur Herstellung einer wasserlöslichen Polymerdispersion beschrieben, gekennzeichnet durch das Polymerisieren eines wasserlöslichen Monomeren unter Röhren in einer wäßrigen Lösung von wenigstens einem Salz in Gegenwart eines Dispergiermittels. Hierbei finden Polyole, Polyalkylenether, Alkalalisalze der Polyacrylsäure sowie Alkalalisalze der Poly-2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure als Dispergiermittel Verwendung.  
 EP-PS 29 44 663 umfaßt ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion aus einem wasserlöslichen Polymerisat mit guter Stabilität und Fließfähigkeit, wobei das wasserlösliche Polymerisat wenigstens ein wasserlösliches ethylenisch ungesättigtes Monomeres enthält und wobei als Dispergiermittel Polyalkylenether, Polyethylenimin und andere Polymerisate anwesend sein können. Die solchermaßen hergestellte wäßrige Dispersion kann, gegebenenfalls nach Verdünnen mit Wasser, als Flockungshilfsmittel, Verdickungsmittel, Bodenkonditionierungsmittel und für weitere Anwendungen eingesetzt werden.  
 25 30 Die deutsche Patentanmeldung P 42 16 167.3 beschreibt wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate, gebildet durch Polymerisation eines Gemisches bestehend aus wasserlöslichen, hydrophoben und gegebenenfalls amphiphilen Monomeren in Gegenwart eines polymeren Dispergiermittels. Ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen wäßrigen Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate gemäß der deutschen Patentanmeldung P 42 16 167.3 mit erhöhtem Gehalt an Wirksubstanz wird von der deutschen Patentanmeldung P 43 16 200.2 umfaßt. In der deutschen Patentanmeldung P 42 35 567.6 wird ein mindestens dreistufiges Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen wäßrigen Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate beschrieben, womit der Gehalt an Wirksubstanz noch weiter erhöht werden kann. Bei diesem Verfahren wird in einer ersten Stufe die wäßrige Polymerdispersion gemäß der deutschen Patentanmeldung P 42 16 167.3 hergestellt, in einer zweiten Stufe durch Abziehen von Wasser der Wirkstoff der  
 35 40 Polymerdispersion erhöht, sowie in einer dritten Stufe weitere Mengen an polymerem Dispergiermittel zugesetzt, wobei die zweite und die dritte Verfahrensstufe sukzessive im Anschluß wiederholt werden können.  
 In EP-A 262 945 werden homogene Mischungen aus zwei wasserlöslichen Polymerisaten beschrieben, wobei ein Polymerisat in der wäßrigen Lösung des anderen Polymerisats durch Polymerisation wasserlöslicher Monomere hergestellt wird. Das in der Lösung vorgelegte Polymerisat weist vorzugsweise ein mittleres Molkulargewicht von weniger als  $10^6$  Dalton auf, das in der wäßrigen Lösung hergestellte Polymerisat ein Molkulargewicht von mindestens  $2 \times 10^6$  Dalton.

## Aufgabe und Lösung

- 50 Die in EP 170 394 beschriebenen, Gelpartikel enthaltenden, wäßrigen Lösungen haben zum Nachteil, daß sie nach längeren Standzeiten stark erhöhte Viskositäten aufweisen, die nur durch die Anwendung von Scherkräften, wie beispielsweise intensives Rühren, reduziert werden können.  
 Die rheologischen Eigenschaften hängen hierbei von einem komplexen Gleichgewicht zwischen Polymerisat, Äquilibrierungsmittel, Wassergehalt und Teilchengröße der Gelpartikel ab.  
 55 In EP 183 466 werden wasserlösliche Polymerisate als Dispersionen in wäßrigen Salzlösungen unter Zuhilfenahme eines Dispergiermittels beansprucht. Nachteilig bei diesen Dispersionen ist der hohe Salzgehalt der wäßrigen Phase (bis zu 30 Gew.-%) im Vergleich zu einem relativ geringen Polymerisat (=

- Wirkstoff-)gehalt (bis zu 20 Gew.-%), der bei bestimmten Anwendungen solcher Dispersionen zu Abwasserproblemen führt.
- Oftmals prohibitiv für die Verwendung von wäßrigen Dispersionen gemäß DE-PS 29 24 663 wirken sich die hohen Anteile an Dispergiermittel bezogen auf das wasserlösliche Polymerisat aus. Verwendet man solche Dispersionen beispielsweise als Flockungsmittel für elektrisch geladene Teilchen, so wird die Wirkung der hochmolekularen ionischen Polymeren durch das im Vergleich hierzu niedermolekulare Dispergiermittel reduziert.
- Die aus dem o.a. Stand der Technik resultierende Aufgabe, wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate zur Verfügung zu stellen, die eine niedrige Viskosität, einen hohen Gehalt an Polymerisat-Wirkstoff, ein hohes Polymerisat-Molekulargewicht sowie eine Salz-freie Wasserphase aufweisen, wird von den erfindungsgemäßen Polymeren in wäßriger Dispersion gemäß der deutschen Patentanmeldung P 42 16 167.3 gelöst. Darüber hinaus stellen die deutschen Patentanmeldungen P 43 16 200.2 bzw. P 43 35 567.6 zwei- bzw. mehrstufige Verfahren zur Verfügung, nach dem die in P 42 16 167.3 realisierten niedrigen Viskositäten bzw. hohen Gehalte an Polymerisat-Wirkstoff mit hohem Molekulargewicht noch weiter reduziert (Viskosität) bzw. erhöht (Wirkstoffgehalt und/oder Molekulargewicht) werden können.
- In EP-A 262 945 werden homogene Mischungen zweier wasserlöslicher Polymerisate beansprucht, die durch die Bildung des einen Polymerisats in der wäßrigen Lösung des anderen Polymerisats hergestellt werden, wobei ein Polymerisat aus der Gruppe der Polycationen, vorzugsweise mit Molekulargewichten unter  $10^6$  Dalton, ausgewählt ist. Die in EP-A 262 945 realisierten Wirkstoffanteile betragen zwischen maximal 30 bis 35 Gew.-% bezogen auf die wäßrigen Dispersionen.
- Weiterhin bestand trotz der insbesondere in den deutschen Patentanmeldungen P 42 16 167.3, P 43 16 200.2 und P 43 35 567.6 sowie in EP-A 262 945 vorgeschlagenen Lösungen, wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate zur Verfügung zu stellen, die eine niedrige Viskosität neben einem hohen Gehalt an Polymerisat-Wirkstoff und einer Abwesenheit weiterer Hilfsstoffe in der Wasserphase aufweisen, die Aufgabe zur Erhöhung der Polymerisat-Wirkstoffanteile in der wäßrigen Phase, insbesondere von Polymerisat-Wirkstoffen, die hohe Anteile an wasserlöslichen Monomeren, die beispielsweise bei Verdünnung der Dispersion verdickende Wirkung entfalten, neben niedrigen Anteilen an hydrophoben Monomeren, die ihrerseits keine Wirkung entfalten, aufweisen.
- Überraschenderweise wurde gefunden, daß mit einem im folgenden beschriebenen ein- oder mehrstufigen Verfahren hochkonzentrierte niedrig-viskose, wasserlösliche Polymerdispersionen PD' bzw. PD'' hergestellt werden können, die mindestens ein polymeres Dispergiermittel D) sowie ein Polymerisat A), aufgebaut aus:
- a1) 80 bis 100 Gew.-%, im besonderen Fall 80 bis 99 Gew.-%, im ganz besonderen Fall 85 bis 95 Gew.-%, mindestens eines wasserlöslichen Monomeren sowie gegebenenfalls
  - a2) 0 bis 20 Gew.-%, im besonderen Fall 1 bis 20 Gew.-%, im ganz besonderen Fall 5 bis 15 Gew.-%, mindestens eines amphiphilen Monomeren,
- enthalten, wobei die Summe der Monomeren a1) und a2) 100 Gew.-% ausmacht, wobei die Polymerisate A) ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) von mindestens 106 Dalton aufweisen und das polymere Dispergiermittel D) bevorzugt ein Polyelektrolyt mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von weniger als  $5 \times 10^5$  Dalton oder ein Polyalkylenäther ist, wobei D) mit A) unverträglich ist.
- In der ersten Stufe wird hierbei eine wäßrige Dispersion PD) des wasserlöslichen Polymerisats A) durch die Polymerisation der Monomerbestandteile a1) und gegebenenfalls a2) in Gegenwart mindestens eines polymeren Dispergiermittels D) hergestellt. Im Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der sich bildenden Polymerdispersion PD) Wasser entzogen, vorzugsweise durch Verdampfen oder durch Destillation, beispielsweise bei Normaldruck oder bei angelegtem Vakuum. Es resultiert die Polymerdispersion PD'). Danach wird vorzugsweise in einer zweiten Stufe eine weitere Menge an polymerem Dispergiermittel D) in wäßriger Lösung hinzugefügt, um zur Polymerdispersion PD'') zu kommen.
- Nach Beendigung der zweiten Stufe kann der solchermaßen gebildeten Polymerdispersion PD'') nochmals Wasser entzogen und nochmals ein Anteil der wäßrigen Lösung des polymeren Dispergiermittels D) hinzugegeben werden, um zu noch höheren Wirkstoffgehalten zu kommen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich die Wirkstoffgehalte der Polymerdispersionen PD), die sich aus den Gehalten aus wasserlöslichem Polymerisat A) und Dispergiermittel D) zusammensetzen, deutlich steigern, ohne die Viskosität der Polymerdispersionen PD') bzw. PD'') so hoch steigen zu lassen, daß die Handhabung solchermaßen hergestellter Polymerdispersionen durch zu hohe Viskositätswerte und daraus resultierender Instabilität bei scherbelastung vergleichsweise erschwert würde.
- In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung weist mindestens eines der wasserlöslichen Monomeren a1) mindestens eine ionische Gruppe auf. Das amphiphile Monomere a2) ist bevorzugt eine Verbindung der Formel II:



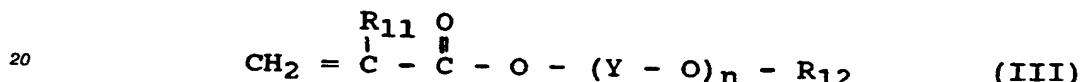
5

wobei

- A<sub>1</sub> für O, NH, NR<sub>4</sub> mit R<sub>4</sub> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
 R<sub>5</sub> für Wasserstoff oder Methyl  
 10 R<sub>6</sub> für Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
 R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen  
 R<sub>9</sub> für Alkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen

sowie

- X für Halogen, Pseudohalogen, SO<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, Acetat  
 15 stehen können; hierbei steht Pseudohalogen für -CN-, -OCN- und -SCN-Gruppen, oder eine Verbindung der Formel III:



wobei

- R<sub>11</sub> für Wasserstoff oder Methyl  
 25 R<sub>12</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Aryl und/oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen  
 Y für Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und  
 n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 50

stehen können.

## 30 Durchführung der Erfindung

## Die Monomeren a1)

Als Monomere a1) können beispielsweise Salze der Acryl-, und/oder Methacrylsäure der allgemeinen Formel IV eingesetzt werden:



wobei

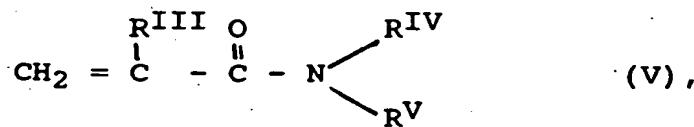
- R' für Wasserstoff oder Methyl und  
 45 Q<sup>⊕</sup> für Alkalimetallionen, wie beispielsweise Na<sup>⊕</sup> oder K<sup>⊕</sup>, Ammoniumionen wie beispielsweise NH<sub>4</sub><sup>⊕</sup>, \*NR''<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, \*NR''<sub>3</sub>H oder \*NR''<sub>4</sub> mit R'' = Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder weitere einwertige, positiv geladene Ionen

stehen können.

Zu den Monomeren a1) der Formel IV gehören beispielsweise Natrium(meth)acrylat, Kalium(meth)acrylat oder Ammonium(meth)acrylat.

Des Weiteren können beispielsweise die Acryl- und/oder die Methacrylsäure selbst als Monomerkomponente a1), sowie (Meth)acrylamide der Formel V verwendet werden:

55



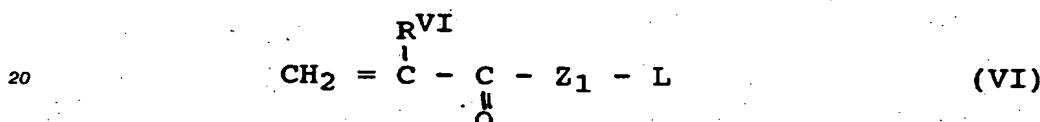
wobei

$\text{R}^{\text{III}}$  für Wasserstoff oder Methyl, sowie

10  $\text{R}^{\text{IV}}$  und  $\text{R}^{\text{V}}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, für Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen können.

Als Monomere a1) der Formel V seien beispielhaft genannt: (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, N-Methyl-N-ethyl(meth)acrylamid sowie N-Hydroxyethyl(meth)acrylamid. Zur Herstellung der (Meth)acrylamide vergleiche beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 15, Seiten 346 bis 376, 3rd. Ed., Wiley Interscience, 1981.

15 Weiterhin können als Monomerkomponente a1) Monomere der Formel VI eingesetzt werden:



wobei

25  $\text{R}^{\text{VI}}$  für Wasserstoff oder Methyl  
 $\text{L}$  für die Gruppen



stehen und

35  $\text{Z}_1$  für O, NH, oder  $\text{NR}_4^+$ .

wobei

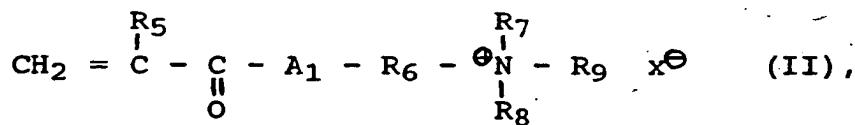
$\text{L}_1$  und  $\text{L}_4$  für einen Alkylenrest oder Hydroxyalkylenrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $\text{L}_2$ ,  $\text{L}_3$ ,  $\text{L}_5$ ,  $\text{L}_6$  und  $\text{L}_7$  für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, sowie Z für Halogen, Acetat,  $\text{SO}_4\text{CH}_3^+$  stehen können.

40 Beispielhaft für Monomere a1) der Formel VI seien genannt: 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 4-(N,N-Dimethylamino)butyl(meth)acrylat, 2-(N,N-Diethylamino)-ethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-(N,N-dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)-ethyl(meth)acrylat-chlorid, 3-(N,N,N-Trimethylammonium)propyl(meth)acrylat-chlorid oder 2-Hydroxy-3-(N,N,N-Trimethylammonium)propyl(meth)acrylatchlorid bzw. die (Meth)acrylamide der o.g. Verbindungen, wie beispielsweise 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid oder 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid-chlorid. Als Monomerkomponente a1) können weiterhin ethylenisch ungesättigte Monomere, die zur Bildung von wasserlöslichen Polymeren befähigt sind, eingesetzt werden, wie beispielsweise Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, Styrolsulfonsäure, N-Vinylimidazol oder Diallyldimethylammoniumchlorid. Dabei sind auch Kombinationen verschiedener, unter a1) angeführter wasserlöslicher Monomeren möglich. Zur Darstellung der (Meth)acrylammonium-Salze vgl. beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 15, Seiten 346 bis 376, 3rd. Ed., Wiley Interscience, 1987.

## Die Monomeren a2)

Amphiphile Monomere a2) können beispielsweise monomere Verbindungen der Formeln II oder III sein:

5

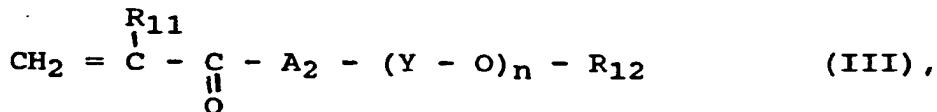


10

wobei

- $\text{A}_1$  für O, NH, NR<sub>4</sub> mit R<sub>4</sub> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
  - R<sub>5</sub> für Wasserstoff oder Methyl,
  - 15 R<sub>6</sub> für Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
  - R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
  - R<sub>9</sub> für Alkyl, Aryl und/oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen und
  - X für Halogen, Pseudohalogen, SO<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> oder Acetat
- stehen können bzw.

20



25

wobei

- $\text{A}_2$  für O, NH, NR<sub>13</sub> mit R<sub>13</sub> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
- R<sub>11</sub> für Wasserstoff oder Methyl,
- 30 R<sub>12</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Aryl und/oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen,
- Y für Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen

sowie

- n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 50
- stehen können.

35 Zur Herstellung der amphiphilen Monomeren der Formel II vergleiche beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, 3rd. Ed., Seiten 330 bis 354 (1978) und Vol. 15, Seiten 346 bis 376 (1981), Wiley Interscience.

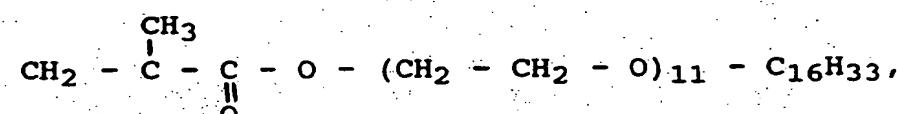
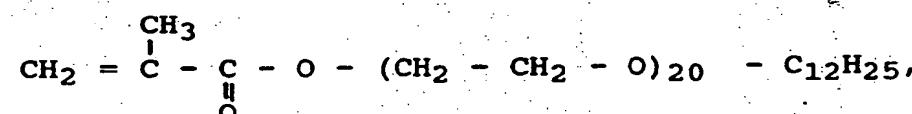
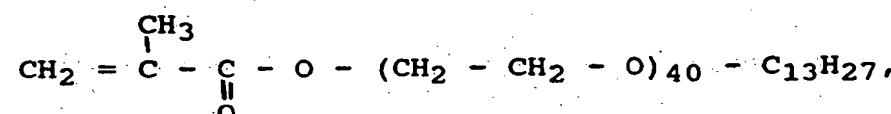
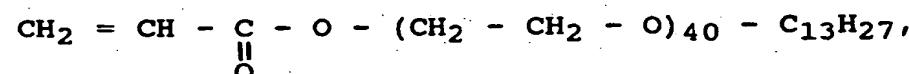
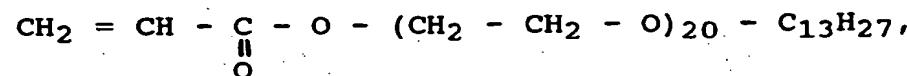
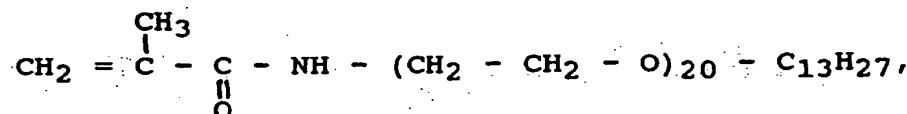
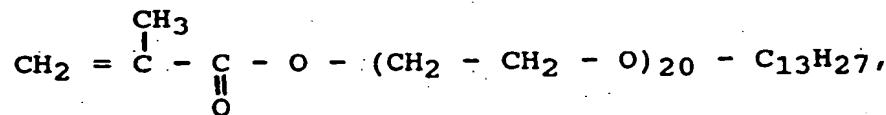
Beispielhaft für Monomere der Formel III seien genannt:

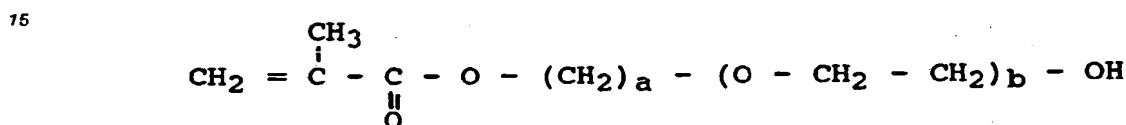
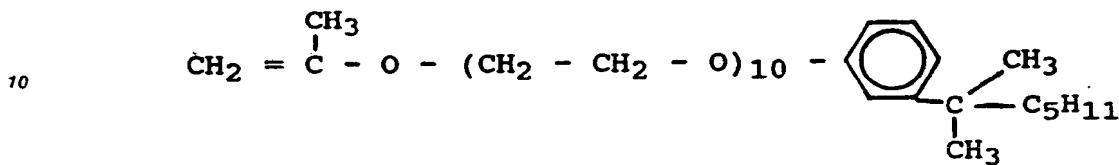
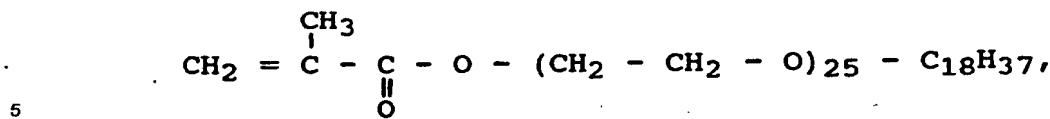
40

45

50

55





20

mit

a = 6 bis 15 und

b = 1 bis 50

Des Weiteren können als amphiphile Monomere der Formel II beispielsweise eingesetzt werden:

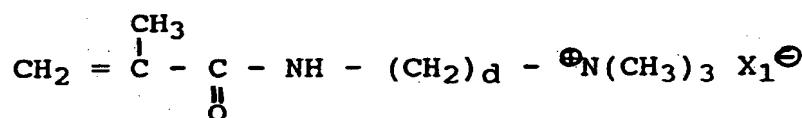
25

30

mit

c = 6 bis 18

35



40

mit

 $\text{X}_1^\ominus = \text{Cl}^\ominus$  oder  $\text{SO}_4\text{CH}_3^\ominus$  und

d = 6 bis 18

oder

45

50

mit

e = 2 bis 6 und

n = 6 bis 18

55  $\text{X}_2^\ominus = \text{Cl}^\ominus$  oder  $\text{SO}_4\text{CH}_3^\ominus$ 

Dabei sind auch die Kombinationen verschiedener, unter a2) angeführter, amphiphiler Monomeren möglich.

## Das polymere Dispergiermittel D

- Das polymere Dispergiermittel unterscheidet sich signifikant in der chemischen Zusammensetzung und im mittleren Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) von dem wasserlöslichen Polymerisat, bestehend aus dem Monomerengemisch a1) und gegebenenfalls a2), wobei das polymere Dispergiermittel D) mit dem wasserlöslichen Polymerisat unverträglich ist. Die mittleren Molekulargewichte  $M_w$  der polymeren Dispergiermittel liegen im Bereich zwischen  $10^3$  bis  $5 \times 10^5$  Dalton, vorzugsweise zwischen  $10^4$  bis  $4 \times 10^5$  Dalton (zur Bestimmung von  $M_w$  vgl. H.F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, Seiten 1 bis 19, J. Wiley, 1987).
- Die polymeren Dispergiermittel D) enthalten wenigstens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus Ether-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester-, Amino-, Amido-, Imido-, tert.-Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen. Beispielhaft für die Polymerisate D) seien genannt: Cellulosederivate, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Stärke und Stärkederivate, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazolin, sowie Copolymerisate, die neben Kombinationen aus monomeren Bausteinen o.g. Polymerisate beispielsweise folgende Monomereinheiten enthalten können: Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itakonsäure, Itakonsäureanhydrid, (Meth)acrylsäure, Salze der (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylamid-Verbindungen. Bevorzugt werden als polymere Dispergiermittel D) Polyalkylenether wie beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polybutylen-1,4-ether eingesetzt. Zur Herstellung von Polyalkylenthern vergleiche beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 18, Seiten 616 bis 670, 1982, Wiley Interscience.

Besonders bevorzugt werden als polymere Dispergiermittel D) Polyelektrolyte verwendet, wie beispielsweise Polymerisate, enthaltend Monomerbausteine wie z.B. Salze der (Meth)acrylsäure als anionische Monomerbausteine oder mit Methylchlorid quaternierte Derivate von N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat oder N,N-Dimethylaminohydroxypropyl(meth)acrylat oder N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid. Ganz besonders bevorzugt wird Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid) (Poly-DADMAC) mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  zwischen  $5 \times 10^4$  und  $4 \times 10^5$  Dalton als polymeres Dispergiermittel eingesetzt. Zur Herstellung von Polyelektrolyten vergleiche beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Vol. 18, Seiten 495 bis 530, 1982, Wiley Interscience.

Des Weiteren können niedermolekulare Emulgatoren mit einem Molekulargewicht <  $10^3$  Dalton in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Polymerdispersion eingesetzt werden.

## 35. Das Herstellungsverfahren

## 1. Stufe:

Herstellung der wäßrigen Polymerdispersion PD') enthaltend Polymerisat A) und polymeres Dispergiermittel D) durch Abziehen von Wasser während der Polymerisation und gegebenenfalls weiterem Zusatz von polymerem Dispergiermittel D):

- Die Menge des Monomerengemisches a1) und gegebenenfalls a2), die das Polymerisat A) aufbauen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser als Reaktionsmedium, liegt im allgemeinen zwischen 5 und 80 Gew.-Teilen, vorzugsweise zwischen 10 und 50 Gew.-Teilen. Werden die Monomeren a1) und gegebenenfalls a2) als wäßrige Lösung eingesetzt, so wird der Wasseranteil dem Reaktionsmedium zugeschlagen. Die Menge des polymeren Dispergiermittels D) bezogen auf 100 Gew. -Teile Wasser als Reaktionsmedium liegt im allgemeinen zwischen 1 und 50 Gew.-Teilen, bevorzugt zwischen 2 und 40 Gew. -Teilen und besonders bevorzugt zwischen 5 und 30 Gew.-Teilen.

Zum Starten der Polymerisation werden beispielsweise radikalische Initiatoren (= Polymérisationsstarter) oder hochenergetische Strahlung, wie beispielsweise UV-Licht, verwendet. Bevorzugt werden als radikalische Initiatoren beispielsweise 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-aminopropan)dihydrochlorid (bevorzugt in Dimethylformamid gelöst), vorzugsweise 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)-propan], Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, gegebenenfalls in Kombination mit einem Reduktionsmittel, wie beispielsweise einem Amin oder Natriumsulfid, eingesetzt. Der Anteil an Initiator, bezogen auf das Monomerengemisch a1) und ggf. a2) liegt gewöhnlich zwischen  $10^{-3}$  und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen  $10^{-2}$  und 1 Gew.-%, wobei der Initiator zu Beginn der Polymerisation vollständig oder teilweise mit nachfolgender Dosierung über den gesamten Polymerisationsverlauf zugegeben werden kann. Ebenso kann das Monomerengemisch aus a1) und ggf. a2) vollständig am Anfang der Polymerisation oder

teilweise als Zulauf über den gesamten Polymerisationsverlauf hinweg zugegeben werden. Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen zwischen 0 und 100 Grad C, bevorzugt zwischen 30 und 60 Grad C. Vorzugsweise wird unter Inertgas-Atmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff-Atmosphäre, polymerisiert. Der Endumsatz der Polymerisation liegt über 98 Gew.-% des eingesetzten Monomerengemisches a1) und ggfs. a2), wofür im allgemeinen zwischen 1 und 8 Stunden Polymerisationsdauer erforderlich sind.

Während der Polymerisation wird der Wassergehalt der entstehenden Polymerdispersion PD) vorzugsweise durch Verdampfen des Wassers reduziert. Dies kann beispielsweise durch Abdestillieren des Wassers erfolgen, was vorzugsweise bei Unterdruck bzw. im Vakuum durchgeführt wird. Die hierbei verwendeten Destillationsapparate sind bekannt, wie beispielsweise Destillationskolonnen (vgl. hierzu z.B. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Vol. 7, Seiten 849 bis 891, J. Wiley, New York, 1979). Weitere Verdampfungsaggregate sind beispielsweise Konvektionsverdampfer oder Dünnschichtverdampfer (vgl. hierzu z.B. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 9, Seiten 472 bis 493, J. Wiley, New York, 1980). Auch Methoden wie Membrandiffusion oder das Binden von Wasser mit organischen oder anorganischen Reagenzien sind möglich. Der Wassergehalt der solchermaßen hergestellten Polymerdispersion PD') kann in dem Maße reduziert werden, solange die Viskosität der resultierenden Polymerdispersionen eine technologisch vernünftige Handhabung zuläßt und solange es die Dispersionsstabilität zuläßt.

Vorzugsweise wird mit dem Beginn des Abziehens des Wassers solange gewartet, bis die wäßrige Lösung der Monomeren, enthaltend einen Teil des polymeren Dispergiermittels D), die Reaktionstemperatur erreicht, bis über dem Reaktionsansatz eine Inertgasatmosphäre herrscht und bis der Initiator zugegeben worden ist. Besonders bevorzugt wird nach der Zugabe des Initiators noch eine bestimmte Zeit, im allgemeinen zwischen 10 min und 1 Stunde, mit dem Beginn des Abziehens des Wassers gewartet.

**2. Stufe:**

Zugabe des polymeren Dispergiermittels D) in wäßriger Lösung zu der in Stufe 1 gebildeten Polymerdispersion PD') zur Herstellung der Polymerdispersion PD'"):

Die Zugabe des polymeren Dispergiermittels D in wäßriger Lösung zu der in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens gebildeten Polymerdispersion PD') mit reduziertem Wassergehalt erfolgt mit statischen oder dynamischen Mischaggregaten.

Während erstere durch Erzeugung von Turbulenz wirken, die in dem Flüssigkeitsgemisch beim Durchströmen der Mischer entsteht, wird die Turbulenz bei den dynamischen Mischern aktiv erzeugt (vgl. hierzu beispielsweise Römpps Chemie-Lexikon, 9. Aufl., Seite 2805, Georg Thieme, Stuttgart, New York, 1991). Bevorzugt werden Rührer eingesetzt, wie beispielsweise Propeller-, Schrägbrett-, Scheiben-, Impeller-, Kreuzbalken-, Gitter-, Anker-, Schraubenspindel- oder Wendelrührer, wobei ganz besonders bevorzugt Rührer verwendet werden, die beim Rührvorgang ein geringes Schergefälle erzeugen (vgl. hierzu z.B. Römpps Chemielexikon, 9. Aufl., Seiten 3939 bis 3940, Georg Thieme, Stuttgart, New York, 1992). Beim Mischvorgang wird vorzugsweise die wäßrige Dispersion der Polymerisate PD') vorgelegt und danach das polymere Dispergiermittel D), das vorzugsweise in wäßriger Lösung eingesetzt wird, unter Rühren schrittweise zugefügt. Dabei wird die Viskosität des Gemisches ständig kontrolliert. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die wäßrige Dispersion des Polymerisats auf 30 bis 90 Grad C, vorzugsweise auf 40 bis 70 Grad C erwärmt, um die Viskosität während des Mischvorgangs möglichst niedrig zu halten. Es resultieren Polymerdispersionen PD'") mit sehr hohen Wirkstoffgehalten bei vergleichsweise sehr niedriger Viskosität. So kann durch das erfindungsgemäße Verfahren der Wirkstoffgehalt einer Polymerdispersion PD'"), der die Summe der Gehalte an Polymerisat A) und an polymerem Dispergiermittel D) darstellt, beispielsweise bei etwa gleichbleibender Viskosität bezogen auf die Viskosität der Polymerdispersionen PD) verdoppelt werden. Im allgemeinen sind Polymerdispersionen PD'") mit einem Wirkstoffgehalt von bis zu 50 Gew.-% oder leicht darüber möglich.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann der Polymerdispersion PD'") in der oben beschriebenen Form nochmals Wasser entzogen werden und anschließend die 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wiederholt werden. Hierbei muß, wie auch bei der Zugabe der wäßrigen Lösung des Dispergiermittels D) in Stufe 2, keine Inertgasatmosphäre über der Dispersion herrschen.

#### Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerdispersionen PD') bzw. PD'") zeichnen sich, gemessen an der Wirkstoffkonzentration, wobei der Wirkstoff aus der Kombination von Polymerisat A) und von Dispergiermittel D) besteht, und gemessen am mittleren Molekulargewicht des Polymerisats

A) durch eine überraschend niedrige Viskosität aus. Beim Verdünnen der wäßrigen Polymerdispersion PD' bzw. PD") steigt die aktuelle Viskosität auf ein sehr hohes Maximum, wobei das System klar wird. Dabei sind die Viskositäten der wäßrigen Polymerisatlösung bei 1 Gew.-% Polymerisatgehalt auf einem hohen Niveau, wobei das bevorzugt eingesetzte Dispergiermittel D) Poly-DADMAC gleichzeitig als Wirkstoff, d.h.

5 als Störstoffänger bei Kreislaufwasser und zur Unterstützung der Flockenbildung, beispielsweise bei der Klärtschlammkoagulation, fungiert. Ein weiteres vorteilhaftes Merkmal der erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerdispersion PD') bzw. PD") ist die hohe Scher- und Standstabilität. So bleibt die hohe Viskosität einer wäßrigen Lösung mit 1 Gew-% Polymerisatgehalt auch nach längerem Rühren weitgehend konstant.

Die Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln gewährleistet eine sichere Handhabung (beispielsweise: keine Entflammbarkeit) und eine ökologisch unbedenkliche Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen PD') bzw. PD") beispielsweise als Verdickungsmittel, Flockungshilfsmittel für elektrisch geladene Schwebeteilchen, als Retentionsmittel für die Papierherstellung und/oder als Bodenverbesserungsmittel. In isolierter oder wasserarmer Form kann das erfindungsgemäße Polymerisat als Entwässerungsmittel, beispielsweise im Hygienebereich verwendet werden.

10 15 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Die physikalischen Daten wurden anhand folgender Normen bestimmt:

- Dynamische Viskosität  $\eta$  (Pa·s) nach DIN 53 018/53 019
- Molekulargewicht  $M_w$  per Gelpermeationschromatographie (vgl. z.B. H.F. Mark et al.: s.o.) mit Standard Poly(2-Trimethylammoniummethacrylatechlorid)

20 25 - Stammbergewert STB II (S): Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Kaolinsedimentation bei Flockungsmittel-haltigen Lösungen nach dem Flockungsvorgang:

Pro Liter Leitungswasser (20 Grad DH) werden 20 g Kaolin suspendiert und unter Röhren homogen gehalten.

Danach werden 250 ml Kaolinsuspension in einen 250 ml-Meßzylinder gefüllt und unter Röhren homogen gehalten.

Zur Dosierung von 1 ml 0,1 %iger wäßriger Lösung der Polymerdispersion PD") (Wirkstoffgehalt) wird die Rührung unterbrochen.

Anschließend wird noch 15 sec. gerührt und hiernach die Rührung abgestellt. Danach wird die Zeit für das Absinken des Sedimentationspiegels um 4 cm im Meßzylinder genommen, welche dem Stammbergewert STB II entspricht.

## BEISPIELE

### Beispiel 1:

35

Herstellung und Eigenschaften einer nach dem zweistufigen Verfahren hergestellten Polymerdispersion PD"):

Die Mischung aus 342,5 g einer 40 %igen wäßrigen Polydiallyldimethylammoniumchlorid-(Poly-DADMAC)-Lösung, 100,0 g Acrylamid, 125,0 g einer 80 %igen wäßrigen 2-Trimethylammoniummethacrylatechlorid-Lösung und 432,5 g Wasser wird in einem Reaktionsgefäß mit einer Stickstoff-Inertgasatmosphäre versehen und unter Röhren auf 62 Grad C erwärmt.

Anschließend werden 0,02 g 2,2'-Azobis[2-imidazolin-2-yl]propan] (AIP) gelöst in 0,18 g Wasser hinzugegeben und ein Vakuum von 250 mbar zum Abziehen des Wassers angelegt. Nach 1,5 Stunden Reaktion unter Röhren wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 77 Grad C erhöht und weitere 0,2 g AIP gelöst in 0,2 g Wasser unter Beibehaltung des Vakuums hinzugegeben. Nach einer weiteren Stunde Reaktionsdauer ist die Reaktion beendet. Während der gesamten Reaktionsdauer von 2,5 Stunden werden bei einem Vakuum von 250 mbar 222 g Wasser aus der Reaktionsmischung entfernt.

In der zweiten Stufe werden daraufhin der solchermaßen gebildeten Polymerdispersion PD') weitere 222 g einer 40 %igen wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung hinzugefügt.

50 55 Die nach dem zweistufigen Verfahren resultierende Polymerdispersion PD") weist folgende Eigenschaften auf:

Dynamische Viskosität :  $\eta_1 = 63.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

Dynamische Viskosität einer 1 %igen wäßrigen Lösung des Polymerisats in Wasser (Bezug ist Trockengehalt des Polymerisats A):  $\eta_2 = 1.330 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ .

Flockungswert: STB II (S) = 11,3 s

Trockengehalt der Polymerdispersion PD'): 42,6 % Molekulargewicht des in der Polymerdispersion PD") befindlichen Polymerisats A):  $M_w > 10^6 \text{ Dalton}$ .

## Beispiel 2:

Herstellung und Eigenschaften einer nach dem einstufigen Verfahren hergestellten Polymerdispersion PD'):

- 5 Die Mischung aus 275,0 g einer 40 %igen wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung, 75,0 g Acrylamid, 93,8 g einer 80 %igen wäßrigen 2-Trimethylammoniummethacrylatchlorid-Lösung und 556,2 g Wasser wird in einem Reaktionsgefäß mit einer Stickstoff-Inertgasatmosphäre versehen und unter Rühren auf 55 Grad C erwärmt. Anschließend werden 0,015 g AIP gelöst in 0,18 g Wasser hinzugefügt und nach 25 Minuten Reaktionsdauer unter Rühren ein Vakuum von 150 mbar zum Abziehen des Wassers angelegt. Nach 1,5 Stunden
- 10 Reaktionsdauer wird die Temperatur auf 65 Grad C erhöht und weitere 0,15 g AIP gelöst in 1,35 g Wasser unter Beibehaltung des Vakuums hinzugefügt. Nach weiteren 15 min Reaktionszeit ist die Reaktion beendet. Während der gesamten Reaktionsdauer von 1,75 Stunden werden bei einem Vakuum von 150 mbar 267 g Wasser aus der Reaktionsmischung entfernt.

- Die nach dem einstufigen Verfahren resultierenden Polymerdispersion PD') weist folgende Eigenschaften auf:
- 15 Dynamische Viskosität:  $\eta_1 = 132.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
  - Dynamische Viskosität einer 1 %igen wäßrigen Lösung des Polymerisats in Wasser (Bezug ist Trockengehalt des Polymerisats A)):  $\eta_2 = 2.200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ .
  - 20 Flockungswert: STB II (S) = 6,8 s
  - Molekulargewicht des in der Polymerdispersion PD') befindlichen Polymerisats A) =  $M_w > 10^6 \text{ Dalton}$ .

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen PD') auf wäßriger Basis mit hohen Wirkstoffkonzentrationen, enthaltend ein Polymerisat A) aufgebaut aus den monomeren Bestandteilen:  
  - a1) 80 bis 100 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Monomeren sowie gegebenenfalls  
    - a2) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines amphiphilen Monomeren,  
wobei sich die Monomerkomponenten a1) und a2) jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen und die Polymerisate A) ein mittleres Molekulargewicht von mindestens  $5 \times 10^5 \text{ Dalton}$  aufweisen, sowie mindestens ein polymeres Dispergiermittel D),  
dadurch gekennzeichnet,  
daß während der Herstellung des Polymerisats A) aus den Monomerbestandteilen a1) und a2) in Gegenwart des polymeren Dispergiermittels D) Wasser abgezogen wird.
2. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen PD'") mit hoher Wirkstoffkonzentration, dadurch gekennzeichnet, daß sich dem Verfahrensschritt zur Herstellung von Polymerdispersionen PD') gemäß Anspruch 1 ein zweiter Verfahrensschritt anschließt, in dem das polymere Dispergiermittel D) in wäßriger Lösung zur Polymerdispersion PD') zugegeben wird.
3. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen mit hoher Wirkstoffkonzentration, dadurch gekennzeichnet, daß sich den Verfahrensschritten gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Polymerdispersionen PD') bzw. den Verfahrensschritten gemäß Anspruch 2 zur Herstellung von Polymerdispersionen PD'") in weiteren Verfahrensschritten zunächst das Abziehen von Wasser und danach die Zugabe des polymeren Dispergiermittels D) in wäßriger Lösung anschließen.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Dispergiermittel D) ein Polyelektrolyt mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von weniger als  $5 \times 10^5 \text{ Dalton}$  ist.
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Dispergiermittel D) ein Polyalkylenether ist, wobei die Alkylengruppen 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen können.
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der wasserlöslichen Monomeren a1) mindestens eine ionische Gruppe aufweist.
7. Verwendung der mittels der Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 hergestellten Polymerdispersionen als Flockungsmittel für elektrisch geladene Schwebeteilchen, als Retentionsmittel für die Papierherstellung, als Verdickungsmittel, als Entwässerungsmittel und/oder als Bodenverbesserungsmittel.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 0 664 302 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
03.04.1996 Patentblatt 1996/14

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08F 2/10, C02F 1/54,  
D21H 17/34

(43) Veröffentlichungstag A2:  
26.07.1995 Patentblatt 1995/30

(21) Anmeldenummer: 95100419.1

(22) Anmeldetag: 13.01.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

- Desch, Wolfram  
D-64331 Weiterstadt (DE)
- Carl, Joachim, Dr.  
D-64291 Darmstadt (DE)
- Quis, Peter, Dr.  
D-64298 Darmstadt (DE)
- Schmitt, Günter, Dr.  
D-64291 Darmstadt (DE)

(30) Priorität: 24.01.1994 DE 4401951

(71) Anmelder: Röhm GmbH  
D-64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:  
• Braum, Manfred  
D-55122 Mainz (DE)

### (54) Ein- oder mehrstufiges Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen

(57) Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen auf wässriger Basis mit hohen Wirkstoffkonzentrationen enthaltend ein Polymerisat A), aufgebaut aus wasserlöslichen Monomeren a1) und gegebenenfalls amphiphilen Monomeren a2), sowie ein polymeres Dispergiermittel D). Eine Verfahrensvariante besteht darin, daß während der Herstellung des Polymerisats A) in Gegenwart des polymeren Dispergiermittels D) Wasser abgezogen wird, was zur Polymerdispersion PD') führt. Eine andere Verfahrensvariante umfaßt die Zugabe des polymeren Dispergiermittels D) in wässriger Lösung zu der Polymerdispersion PD') in einer zweiten Verfahrensstufe, was zur Polymerdispersion PD") führt.

EP 0 664 302 A3



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 0419

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI6)						
D,A	EP-A-0 183 466 (KYORITSU YUKI CO. LTD.) -----		C08F2/10 C02F1/54 D21H17/34						
D,A	DE-A-42 16 167 (ROHM GMBH.) -----								
<table border="1"> <tr> <td>RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.CI6)</td> </tr> <tr> <td>C08F</td> </tr> </table>				RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.CI6)	C08F				
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.CI6)									
C08F									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchort</td> <td>Abschlußdatum der Recherche</td> <td>Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>17.Januar 1996</td> <td>Cauwenberg, C</td> </tr> </table> <p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	17.Januar 1996	Cauwenberg, C
Recherchort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	17.Januar 1996	Cauwenberg, C							